

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009823133

WPI Acc No: 1994-102989/199413

XRAM Acc No: C94-047447

XRPX Acc No: N94-080413

Positive-working presensitised lithographic plate contg. phenol deriv. -  
eliminates ink spread due to burning treatment and has wide development  
latitude and good ink receptivity

Patent Assignee: FUJII PHOTO FILM CO LTD (FUJF )

Inventor: KAWAUCHI I; MIZUTANI K; NAGASHIMA A

Number of Countries: 003 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 589309	A1	19940330	EP 93114594	A	19930910	199413 B
JP 6282067	A	19941007	JP 92245049	A	19920914	199445
EP 589309	B1	19980121	EP 93114594	A	19930910	199808
DE 69316495	E	19980226	DE 616495	A	19930910	199814
			EP 93114594	A	19930910	
JP 2944327	B2	19990906	JP 92245049	A	19920914	199942

Priority Applications (No Type Date): JP 92245049 A 19920914

Cited Patents: Jnl.Ref; EP 424124; EP 460416; EP 477691; EP 541112

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 589309	A1	E	40	G03F-007/004	
-----------	----	---	----	--------------	--

Designated States (Regional): DE NL

JP 6282067	A		22	G03F-007/00	
------------	---	--	----	-------------	--

EP 589309	B1	E	59	G03F-007/004	
-----------	----	---	----	--------------	--

Designated States (Regional): DE NL

DE 69316495	E			G03F-007/004	Based on patent EP 589309
-------------	---	--	--	--------------	---------------------------

JP 2944327	B2		21	G03F-007/00	Previous Publ. patent JP 6282067
------------	----	--	----	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): EP 589309 A

A positive-working presensitised plate for use in making a lithographic printing plate comprises a substrate bearing a light sensitive layer comprising a positive working light sensitive compsn. contg. a phenol deriv., a water-insol. and alkaline water-sol. resin, and an o-quinonediazide or a diazonium salt or a mixt. of a cpd. capable of forming an acid on exposure to light with a cpd. having at least one C-O-C gp. capable of being decomposed by the acid, the phenol deriv. having 4-8 benzene nuclei, at least one phenolic hydroxyl gp. and at least two gps. of formula -CH<sub>2</sub>OR' (I): R' is H, alkyl or acyl.

Also claimed is a method of producing a lithographic printing plate comprising imagewise exposure of a plate as claimed followed by development and a burning treatment.

Pref. R' is 1-4C alkyl or formyl, acetyl, butyryl, benzoyl, cinnamoyl or valeryl. The number of gps. of formula (I) is pref. 2-16.

USE/ADVANTAGE - This invention provides a positive working plate which does not suffer from contamination (spread of ink receptive elements into non-image areas during burning heat treatment of the developer plate) even after high-temp. burning. The plate has good development latitude and good ink receptivity.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 589309 B

A positive-working presensitised plate for use in making a lithographic printing plate comprises a substrate bearing a light sensitive layer comprising a positive working light sensitive compsn. contg. a phenol deriv., a water-insol. and alkaline water-sol. resin, and an o-quinonediazide or a diazonium salt or a mixt. of a cpd.

capable of forming an acid on exposure to light with a cpd. having at least one C-O-C gp. capable of being decomposed by the acid, the phenol deriv. having 4-8 benzene nuclei, at least one phenolic hydroxyl gp. and at least two gps. of formula -CH<sub>2</sub>OR' (I): R' is H, alkyl or acyl.

Also claimed is a method of producing a lithographic printing plate comprising imagewise exposure of a plate as claimed followed by development and a burning treatment.

Pref. R' is 1-4C alkyl or formyl, acetyl, butyryl, benzoyl, cinnamoyl or valeryl. The number of gps. of formula (I) is pref. 2-16.

USE/ADVANTAGE - This invention provides a positive working plate which does not suffer from contamination (spread of ink receptive elements into non-image areas during burning heat treatment of the developer plate) even after high-temp. burning. The plate has good development latitude and good ink receptivity.

Dwg. 0/0

Title Terms: POSITIVE; WORK; PRESENSITISED; LITHO; PLATE; CONTAIN; PHENOL; DERIVATIVE; ELIMINATE; INK; SPREAD; BURN; TREAT; WIDE; DEVELOP; LATITUDE; INK; RECEPTIVE

Derwent Class: A89; E14; G07; P84

International Patent Class (Main): G03F-007/00; G03F-007/004

International Patent Class (Additional): G03F-007/016; G03F-007/022; G03F-007/023; G03F-007/039

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-M08; A10-E05; A10-E10; A12-L02B1; A12-W07B; E10-A09B1; G05-A01; G06-D05; G06-F03C; G06-F03D; G06-G17; G06-G18

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C017 C316 F011 F014 F423 F433 F553 F653 G001 G002 G010 G011 G012  
G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019 G020 G021 G022 G023 G029 G040  
G100 G111 G112 G113 G221 G299 H100 H102 H103 H141 H142 H181 H201  
H202 H211 H321 H341 H342 H343 H401 H441 H541 H542 H543 H594 H600  
H608 H609 H641 H642 H643 H8 J011 J331 J371 J581 J582 J583 K0 K122  
K130 K432 K5 K533 K599 K610 K850 L110 L143 L199 L7 L722 L724 M111  
M112 M119 M121 M122 M124 M129 M131 M132 M136 M139 M141 M142 M143  
M147 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222  
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M273 M280 M281  
M282 M283 M311 M313 M320 M321 M331 M340 M342 M413 M414 M510 M520  
M521 M531 M532 M533 M540 M640 M782 M903 M904 Q344 Q349 R043  
9413-A9701-M

\*02\* G013 G015 G016 G017 G019 G035 G038 G039 G100 G113 G563 H4 H403 H404  
H405 H443 H444 H481 H482 H483 H484 H581 H582 H583 H584 H589 H8 J011  
J012 J013 J014 J271 J272 J273 M1 M113 M121 M129 M132 M135 M139 M150  
M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225  
M226 M231 M232 M233 M262 M272 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313  
M314 M315 M321 M322 M323 M331 M332 M340 M342 M343 M344 M373 M391  
M392 M393 M414 M510 M520 M533 M540 M541 M782 M903 M904 Q349 R043  
9413-A9702-M

\*03\* G022 G023 G029 G037 G460 H4 H405 H444 H481 H482 H483 H484 H581 H582  
H583 H584 H8 J011 J012 J013 J014 J271 J272 J273 M210 M211 M212 M213  
M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233  
M240 M262 M272 M281 M282 M283 M311 M321 M322 M323 M342 M373 M391  
M392 M393 M414 M510 M520 M531 M540 M782 M903 M904 Q349 R043  
9413-A9703-M 9413-A9703-M 06485

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 017; G1138 G1105 G1092 D01 D18 F31 F30 D11 D10 D19 D31 D50 D93;  
R00001 G1503 D01 D50 D81 F22; H0022 H0011; P0226 P0282-R; M9999  
M2095-R; L9999 L2391; L9999 L2095-R

\*002\* 017; G1116-R G1105 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D87 F31 F30;  
R00001 G1503 D01 D50 D81 F22; H0022 H0011; P0226 P0282-R; M9999  
M2095-R; L9999 L2391; L9999 L2095-R

\*003\* 017; ND01; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606; Q9999 Q8800 Q8775; K9847-R

K9790; N9999 N7147 N7034 N7023; K9552 K9483; B9999 B3521 B3510  
B3372; B9999 B3463 B3452 B3372

\*004\* 017; D01 D21 D18 D32 D53 D51 D59 D64 D90 F23 F61 N- 5A C1 7A; D01  
D61-R F16 N- 5A; R00516 G0760 G0022 D01 D24 D22 D32 D42 D51 D53 D59  
D65 D88 F39 E00 E05; A999 A204; A999 A771

\*005\* 017; D01 D11 D10 D19 D18 D23 D22 D32 D45 D50 D63 D69 D94 F19 F41 C1  
7A; D01 D19 D18 D23 D22 D33 D45 D50 D69 D93 F19 F31 F30 F70 C1 7A;  
A999 A204; A999 A771

\*006\* 017; D01 D11 D10 D12 D14 D13 D16 D19 D18 D20 D35 D34 D50 D51-R D53  
D51 D54 D55 D57 D59 D63 D69 D95 F00 F23 F28 F26 F29 F31 F30 F32 F33  
F34 F41 7A-R; A999 A748; A999 A771

<02>

\*001\* 017; R00272 G1525 D01 D11 D10 D50 D83 F23; R00539 G1274 G1092 D01  
D19 D18 D31 D50 D86 F33 F30; H0022 H0011; P0226 P0282-R; M9999  
M2799; M9999 M2813; A999 A204; A999 A771; A999 A782

\*002\* 017; S- 6A; H0157

\*003\* 017; D01 D21 D18 D32 D53 D51 D59 D64 D90 F23 F61 N- 5A C1 7A; H0226

Ring Index Numbers: 06485

Derwent Registry Numbers: 0272-U; 0516-U; 0539-U

Generic Compound Numbers: 9413-A9701-M; 9413-A9702-M; 9413-A9703-M



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-282067

(43) 公開日 平成6年(1994)10月7日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/00	5 0 3	7124-2H		
7/022				
7/023	5 1 1			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平4-245049	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成4年(1992)9月14日	(72) 発明者	河内 幾生 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	永島 彰 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	水谷 一良 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中村 稔 (外6名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性平版印刷版

(57) 【要約】

【構成】 支持体上に感光層を設けてなるポジ型感光性平版印刷版において、該感光層が、フェノール誘導体、水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂及び、 $\alpha$ -キノンジアジド又はジアゾニウム塩又は露光の際に酸を発生する化合物と酸によって分解可能な少なくとも1個のC-O-C基を有する化合物の混合物を含有するポジ型感光性組成物であって、該フェノール誘導体が、4~8個のベンゼン核、少なくとも1個のフェノール性ヒドロキシル基及び少なくとも2個の式(I)で表わされる基を有することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

$$-\text{CH}_2\text{OR}^1 \quad (\text{I})$$

(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、アルキル基又はアシル基を示す)

【効果】 高温でバーニング処理を行ってもバーニング絡みを生じることがなく、現像許容性が広く、着肉性、耐刷性が優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に感光層を設けてなるポジ型感光性平版印刷版において、該感光層が、フェノール誘導体、水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂及び、 $\alpha$ -キノンジアジド又はジアゾニウム塩又は露光の際に酸を発生する化合物と酸によって分解可能な少なくとも1個のC-O-C基を有する化合物の混合物を含有するポジ型感光性組成物であって、該フェノール誘導体が、4～8個のベンゼン核、少なくとも1個のフェノール性ヒドロキシル基及び少なくとも2個の式(I)で表わされる基を有することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、アルキル基又はアシル基を示す)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポジ型感光性平版印刷版に関するものであり、詳しくは水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂を含有する感光層を有するポジ型感光性平版印刷版に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポジ型感光性平版印刷版を露光し、現像した後に、さらに加熱処理（以下、バーニング処理と称する）することによって印刷版を製造する方法は、例えば英国特許第1151199号及び同第1154749号に記載されている。バーニング処理は通常、200～320℃で1～60分間加熱して行なわれる。この処理により画像部は硬化し、耐刷力が著しく向上する。しかしながら、非画像部、特にシャド一部においては、網点画像部から流出したインキ受容性の有機物が非画像部に強固に付着するため、印刷すると印刷汚れとなって現われる。この現象を以後「バーニング絡み」と称する。バーニング絡みは一般にバーニング処理温度が高くなる程激しくなることが知られている。この問題を解決するため、特公平1-49932号公報には、バーニング処理後の耐刷力を高める添加物について記載されている。これにより、通常行なっている200～320℃における処理と同程度の耐刷力を、低温、例えば180℃程度の処理温度で得ることができると記載されている。しかしながら実際には、180℃の処理でも、バーニング絡みは生じ、しかも通常温度で処理するとバーニング絡みが激しく、上記問題を本質的に改善しているものではない。しかも、親水性添加物を多量に使用するため、他の印刷性能、例えば、現像許容性、着肉性の大幅な低下を招くものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高温でバーニング処理を行っても、汚れ（バーニング絡み）が生じないポジ型感光性平版印刷版を提供することである。さらに本発明の別の目的は、現像許容性が広く、着肉性の良好なポジ型感光性平版印刷版を提供すること

ある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、支持体上に感光層を設けてなるポジ型感光性平版印刷版において、該感光層が、フェノール誘導体、水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂及び、 $\alpha$ -キノンジアジド又はジアゾニウム塩又は露光の際に酸を発生する化合物と酸によって分解可能な少なくとも1個のC-O-C基を有する化合物の混合物を含有するポジ型感光性組成物であって、該フェノール誘導体が、4～8個のベンゼン核、少なくとも1個のフェノール性ヒドロキシル基及び少なくとも2個の式(I)で表わされる基を有することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版である。



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、アルキル基又はアシル基を示す)

【0005】 以下、本発明を詳細に説明する。前記式(I)の $\text{R}^1$  において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基もしくは $t$ -ブチル基のような炭素数1～4のアルキル基が、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シンナモイル基、パレリル基が好ましい。本発明に使用するフェノール誘導体は、公知のフェノール化合物、例えば、特開平1-289946号、特開平3-179353号、特開平3-200252号、特開平3-128959号、特開平3-200254号、特開平3-320438号、特開平4-25157号に記載されているフェノール化合物と、ホルムアルデヒドとを強アルカリ性媒体中で約0～80℃、好ましくは10～60℃の温度で1～30時間反応させることにより得られる。式(I)で表わされる基の数は、反応温度、反応時間により変えることができるが、2～16個のものが適当であり、好ましくは4～14個有することが好ましい。上記フェノール化合物の好ましい例としては、後述の一般式(II)～(IX)で示される化合物であって、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $x$ および $y$ がすべて0のものを挙げるができる。本発明に使用するフェノール誘導体の具体例としては、下記一般式(II)～(IX)で表わされる化合物があげられるがこれらに限定されるわけではない。これらのフェノール誘導体は、単独で用いてもよく、二種以上混合して用いてもよいが、その際の使用量は、感光性組成物中、0.2～60重量%、好ましくは0.5～20重量%である。また、ベンゼン核が1～3個で、フェノール性ヒドロキシル基と式(I)で表わされる基を有する化合物は、バーニング絡みを低減する効果がない上に、着肉性、現像許容性の低下を招くため、本発明の感光性組成物はこれらの化合物を実質的に含まないことが望ましい。より具体的には、感光性組成

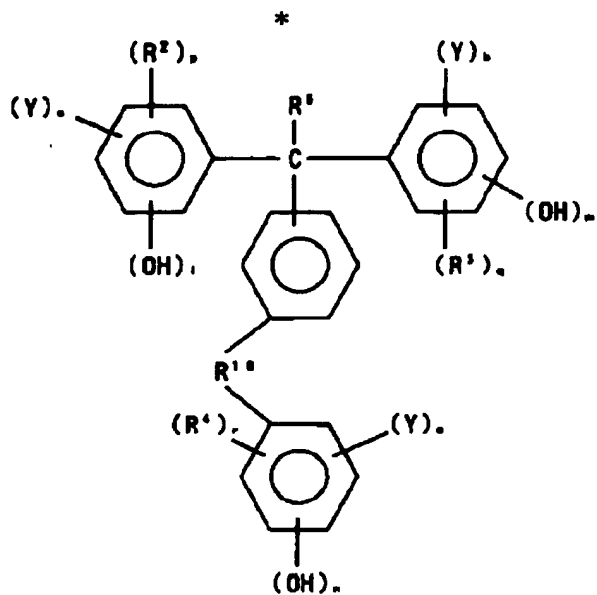
3

物に対して5重量%以下であることが望ましく、更に好ましくは3重量%以下であり、最も好ましくは0重量%である。

【0006】

【化1】

4



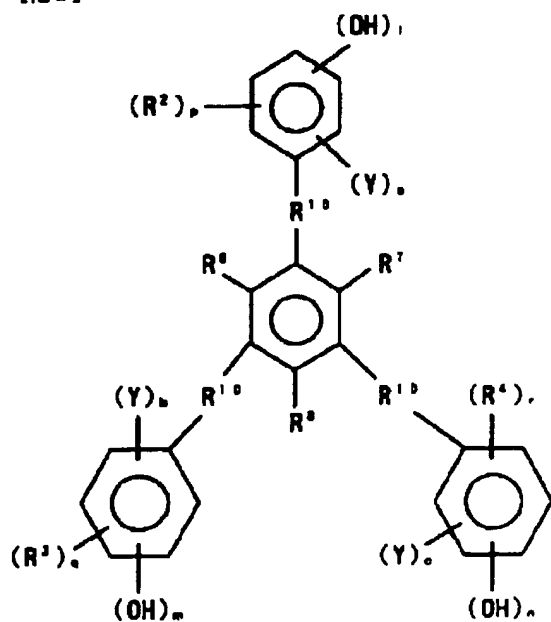
(I)

【0007】

【化2】

【0008】

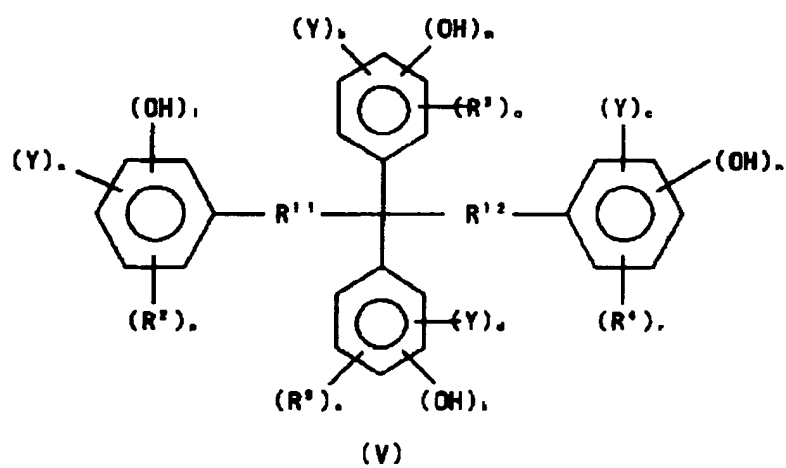
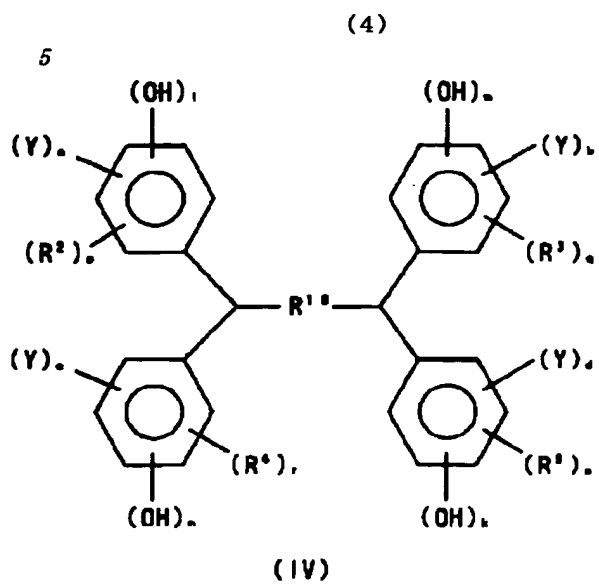
【化3】



(III)

30

40

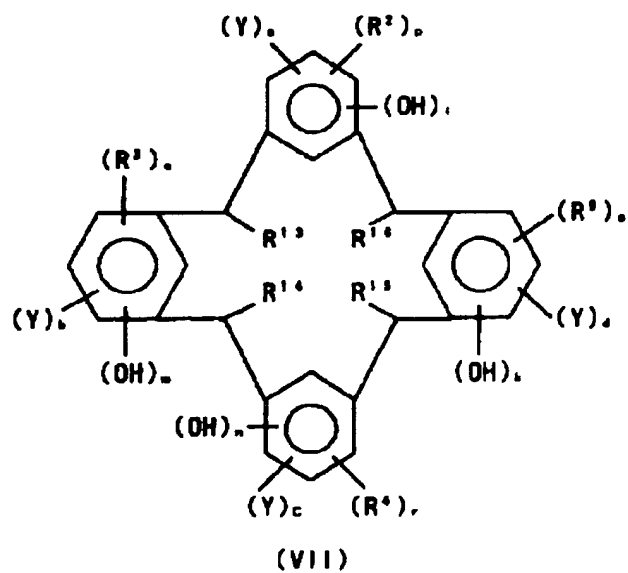
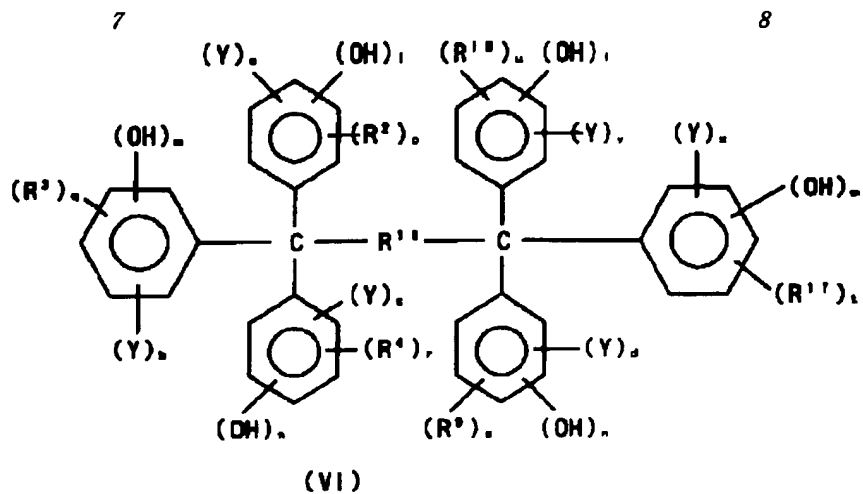


【0009】

【化4】

(5)

特開平6-282067

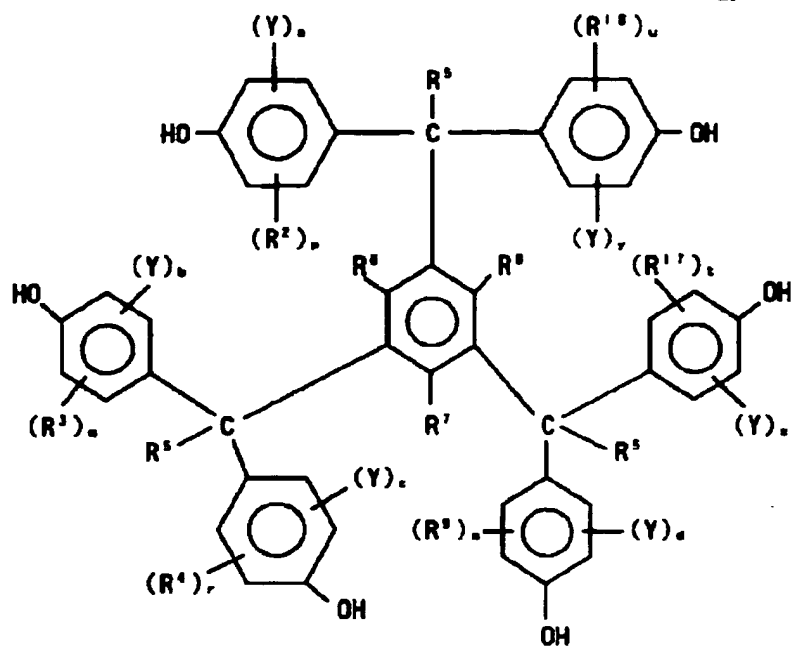


【0010】

【化5】

9

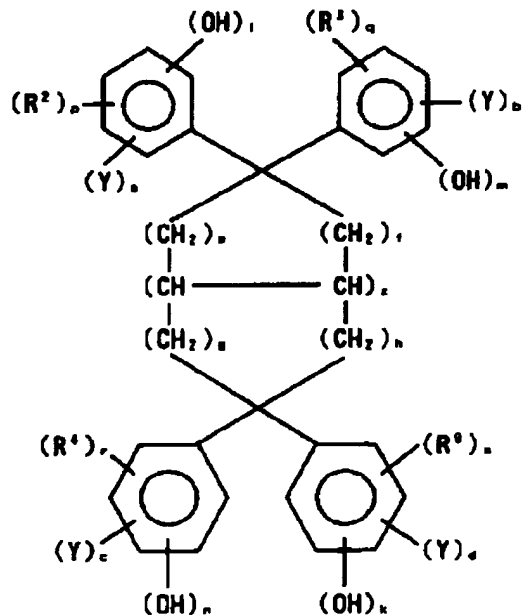
10



(VIII)

【0011】

【化6】



(IX)

いアルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、カルボニル基、エーテル基、チオエーテル基、アミド結合、又はそれら二種以上の組み合わせを示し、Yは一般式(I)で表わされる基を示し、a、b、c、d、x、yは、0~3の整数を示すが、a+b+c+d+x+yは2~16の整数であり、k、l、m、nは0~3の整数を示すが、すべてが0になることはなく、e、f、g、h、p、q、r、s、t、uは0~3の整数を示し、zは0又は1を示す。前記一般式(II)~(IX)で表わされる化合物のより具体的な例としては、例えば下記構造のものがあげられる。

【0013】

【化7】

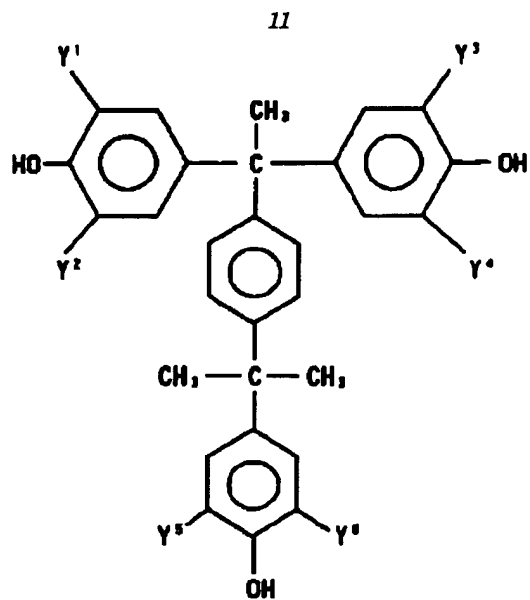
【0012】式中、R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>13</sup>~R<sup>16</sup>は水素原子又はアルキル基を示し、R<sup>6</sup>~R<sup>8</sup>は水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を示し、R<sup>10</sup>~R<sup>12</sup>は、単結合、置換基を有してもよ

(7)

特開平6-282067

12

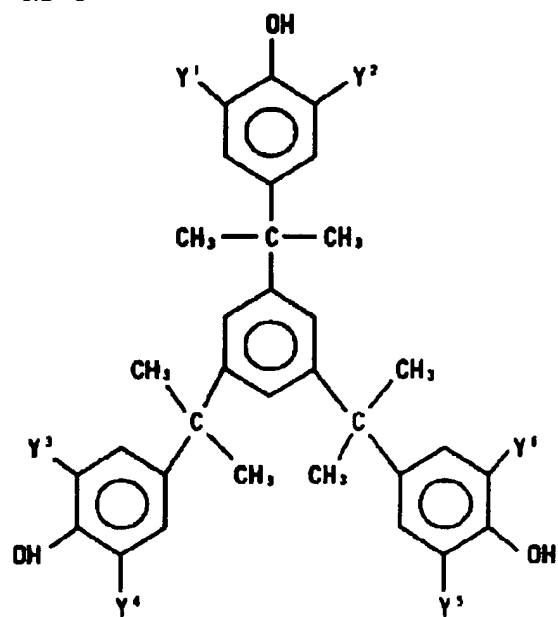
[0015]  
[化9]



10

[0014]  
[化8]

20



30

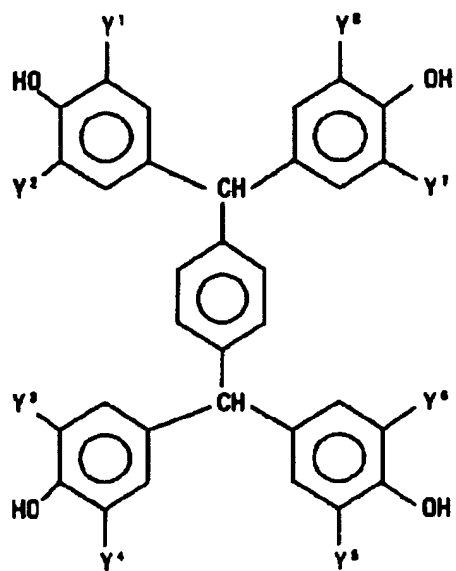
40

(8)

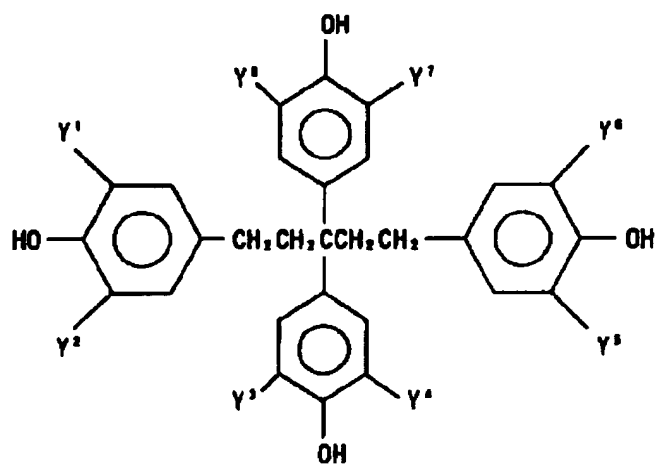
特開平6-282067

13

14



(XII)



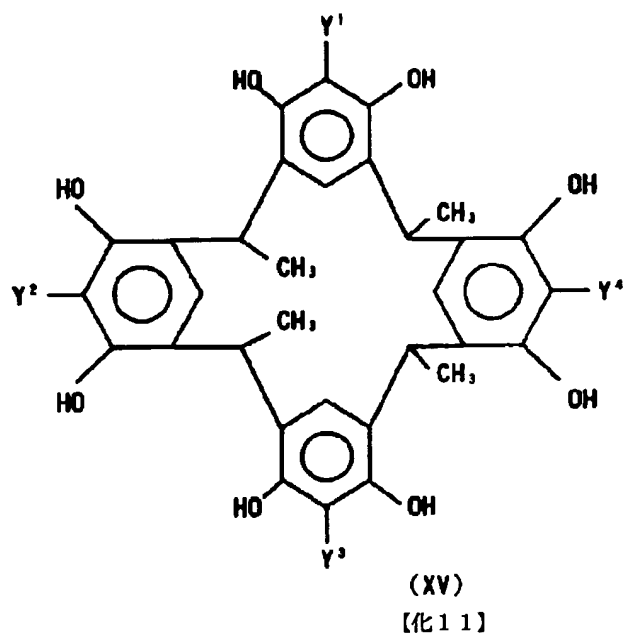
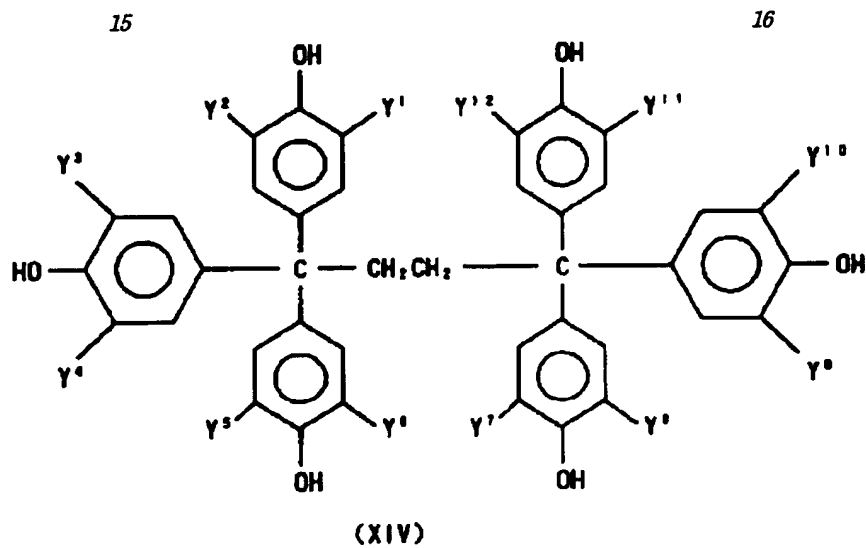
(XIII)

[0016]

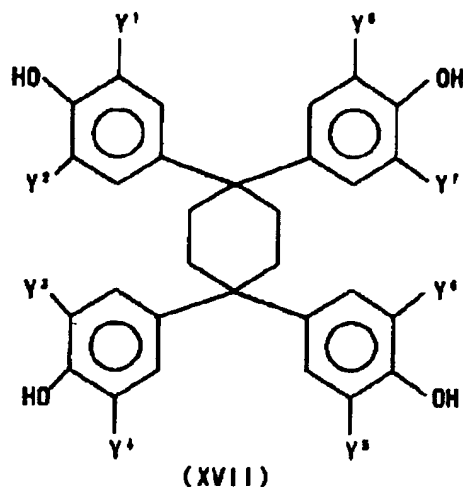
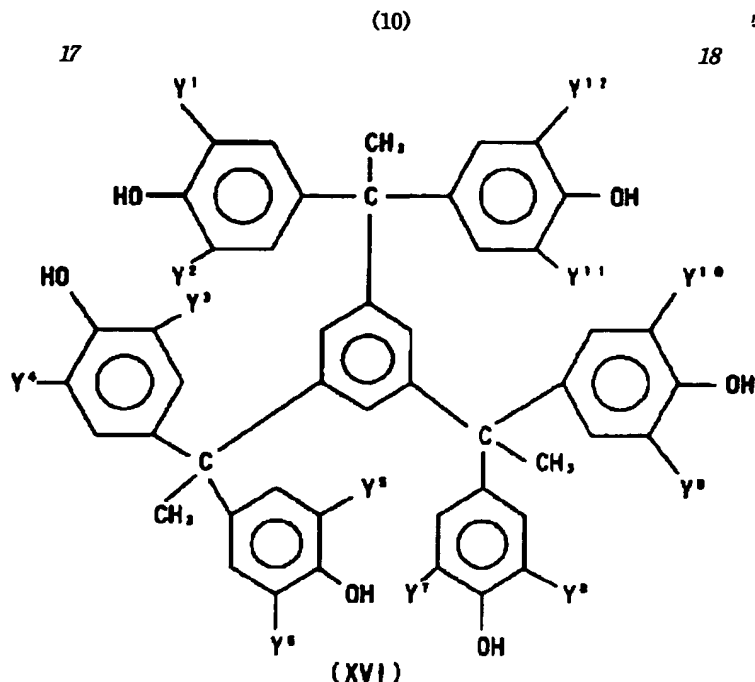
[化10]

(9)

特開平6-282067



【0017】

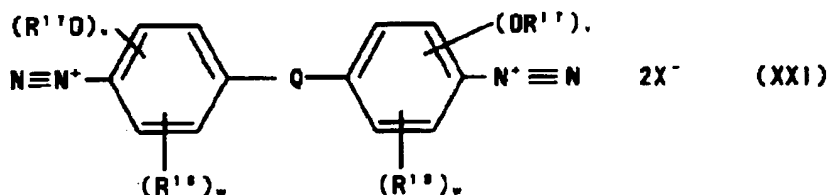
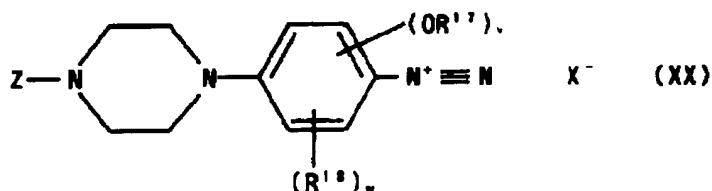
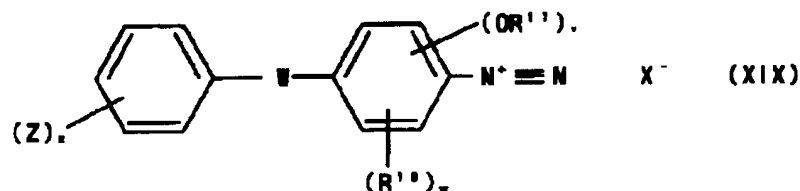
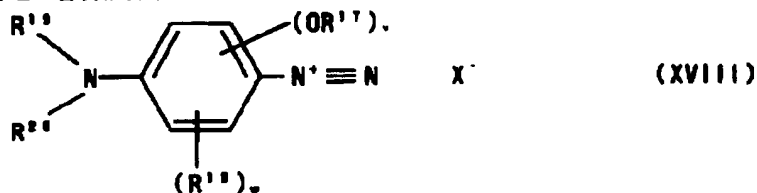


【0018】(式中、 $Y^1 \sim Y^{12}$ は、水素原子又は式(I)で表わされる基を示すが、各化合物中、少なくとも2個は式(I)で表わされる基を有しており、好ましくは、すべてが式(I)で表わされる基である。)

【0019】次に本発明のフェノール誘導体と組み合わせて使用するポジ型感光性組成物について説明する。ポジ型感光性組成物としては、従来より公知の $\alpha$ -キノンジアジド化合物またはジアゾニウム塩を含む感光性組成物を使用することができる。これらの感光性組成物は主に $\alpha$ -キノンジアジド化合物またはジアゾニウム塩とアルカリ可溶性バインダーからなるが、特にアルカリ可溶性バインダーがフェノール性樹脂である場合が好ましい。本発明に用いられる $\alpha$ -キノンジアジド化合物は、少なくとも1個の $\alpha$ -キノンジアジド基を有する化合物で、活性光線照射によりアルカリ可溶性を増すものであ

り、種々の構造の化合物を用いることができる。例えば、J. コーサー著「ライターセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させた $\alpha$ -キノンジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステ

ルも好適に使用される。その他の有用なオーキノンジ  
 ジド化合物としては、数多くの特許に報告され知られて  
 いる。例えば特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、  
 特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-3  
 8701号、特開昭48-13354号、特公昭41-11222号、  
 特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,  
 797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同  
 第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825  
 号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第  
 1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、  
 ドイツ特許第854,890号などの各明細書中に記載されて\*



【0021】式中R'17は炭素数3~18のアルキル基ま  
 たは置換アルキル基を示し、R'18は水素原子、アルキル  
 基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ア  
 ルコキシ基、置換アルコキシ基、フェノキシ基、置換フ  
 ェノキシ基又はハロゲン原子を示す。X<sup>-</sup>は対アニオン  
 を示す。vは1~4の整数、wは1~3の整数を示し、

いるものをあげることができる。また本発明で使用され  
 るジアゾニウム塩としては、米国特許第3,219,447号、  
 同第3,211,553号、特公昭39-7663号、特開昭52-2519  
 号、特願平3-325859号等に記載の公知のジアゾニウム  
 塩をあげることができる。特に効果的なジアゾニウム塩  
 の例としては下記一般式 (XVIII)、(XIX)、(XX)、(XX  
 I) で示される化合物を挙げることができるが、これら  
 に限定されるものではない。

【0020】

【化12】

v+w=4である。R'19、R'20は各々独立にアルキル  
 基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基  
 を示す。又R'19とR'20は互いに結合してモルホリノ基、  
 ピペリジノ基、ピペラジニル基、ピロリジニル基等の複  
 素環式基を形成しても良い。Wは酸素原子、硫黄原子、  
 -NH-、-CH2-、-CONH-又は-C(CH3)2-を示す。

21

Zは水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アルキルカルボニル基、置換アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、置換アリールカルボニル基、シアノ基、ニトロ基又はハロゲン原子を示す。zは1～5の整数を示す。Qは二価の連結基を示す。本発明で使用されるo-キノンジアジド化合物、またはジアゾニウム塩の添加量は好ましくは感光性組成物全固形分に対し、1～50重量%、更に好ましくは5～30重量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用するが、

【0022】また、酸によって分解することができる化合物に基づいた材料を本発明の組成物に使用することもできる。この型の複写材料は公知であり、例えば米国特許第3779778号明細書及び同第4101323号明細書、西ドイツ国特許第2718254号明細書ならびに西ドイツ国特許公開公報第2829512号及び同第2829511号中に記載されている。この材料は、オルトカルボン酸誘導体、単量体又は重合体アセタール、エノールエーテル又はアシルイミノカルボネートを酸によって分解することができる化合物として含有する。この材料は、主に有機ハロゲン化合物、殊にハロゲンメチル基によって置換されているs-トリアジンを、感光性でありかつ酸を発生する化合物として含有する。米国特許第4101324号明細書に記載のオルトカルボン酸誘導体の中で、脂肪族ジオールのビス-1, 3-ジオキササン-2-イルエーテルは、特に好ましい。西ドイツ国特許第2718254号明細書に記載のポリアセタールの中で、脂肪族アルデヒド単位及びジオール単位を有するものは、好ましく用いられる。更に、著しく好ましい混合物は、西ドイツ国特許公開公報第2928636号に記載されている。この場合、主鎖中に反復オルト-エステル基を有する重合体オルトエステルは、酸によって分解することができる化合物として記載されている。この基は、5又は6員環を有する1, 3-ジオキサシクロアルカンの2-アルキルエーテルである。1, 3-ジオキサシクロヘキサン-2-イルアルキルエーテル単位を有する重合体（この場合、アルキルエーテル基は、エーテル酸素原子によって中断されていてもよく、好ましくは隣接環の5位に結合している）は、特に好ましい。感光性組成物中で酸によって分解することができる化合物の量は、一般に感光性組成物に対して8～65重量%、好ましくは14～44重量%である。酸を発生する化合物の量は、0.1～10重量%、好ましくは0.2～5重量%である。

【0023】次に、本発明に用いられる水不溶かつアルカリ水可溶性の樹脂としては、この性質を有する種々の樹脂を使用することができるが、好ましい樹脂としては下記ノボラック樹脂を挙げることができる。例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、

22

o-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-またはm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂などのクレゾールホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。その他レゾール型のフェノール樹脂類も好適に用いられ、フェノール/クレゾール(m-, p-, o-またはm-/p-, m-/o-, o-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂が、好ましく、特に特開昭61-217034号公報に記載されているフェノール樹脂類が好ましい。またフェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシステレン、ポリハロゲン化ヒドロキシステレン、特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号に記載のスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂や、ウレタン系の樹脂等、種々のアルカリ可溶性の高分子化合物も用いることができる。これらのアルカリ可溶性高分子化合物は、重量平均分子量が500～200,000で数平均分子量が200～60,000のものが好ましい。かかるアルカリ可溶性の高分子化合物は1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、全感光性組成物固形分中、5～99重量%、好ましくは10～90重量%の添加量で用いられる。

【0024】本発明のポジ型感光性組成物には更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えばオクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂の様な炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドの縮合物を併用することは、画像の感脂性を向上させる上で好ましい。又更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ- $\Delta^4$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4"-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3", 4"-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、

23

ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキセン-2,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の感光性組成物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0025】また、本発明における感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。本発明における感光性組成物中には、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0026】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#

24

312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、感光性組成物全固形分に対し、0.01~10重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合で感光性組成物中に添加することができる。更に本発明の感光性組成物中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタルル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタアクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。

【0027】本発明のポジ型感光性平版印刷版は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメトキシアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、感光性印刷版についていえば一般的に0.5~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、パーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。本発明における感光性層中には、塗布性を良好するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性組成物の0.01~1重量%さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

25

【0028】本発明に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレントレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度である。

【0029】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

26

【0030】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるかまたは電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0031】本発明のポジ型感光性平版印刷版は、支持体上にポジ型の感光性組成物を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を、感光性組成物層の上にマツト層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0032】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005~10重量%の濃度の溶液を種々

の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量%であり、浸漬温度は20~90℃、好ましくは25~50℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ましくは2秒~1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1~12の範囲に調整することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2~200mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは5~100mg/m<sup>2</sup>である。上記の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m<sup>2</sup>より大きくても同様である。

【0033】また、本発明のポジ型感光性組成物層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、且つ焼きボケを防ぐため、マット層が設けられる。具体的には特開昭50-125805号、特公昭57-6582号、同61-28986号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭62-62337号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法などが挙げられる。本発明に用いられるマット層の平均径は100μm以下が好ましく、より好ましい範囲としては2~8μmである。平均径が大きくなると、細線が付き難く、ハイライトドットも点減りし、調子再現上好ましくない。平均径が2μm以下では真空密着性が不十分で焼きボケを生じる。マット層の塗布量は5~200mg/m<sup>2</sup>が好ましく、更に好ましくは20~150mg/m<sup>2</sup>である。塗布量がこの範囲より大きいと擦傷の原因となり、これよりも小さいと真空密着性が不十分となる。上記の様に作成されたポジ型感光性平版印刷版は、通常、像露光、現像処理を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。

【0034】本発明のポジ型感光性平版印刷版の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメ

チルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素SiO<sub>2</sub>とアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>Oの比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0035】更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。本発明に使用される現像液および補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤があげられる。更に本発明に使用される現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組合せて用いることができる。

【0036】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。本発明の感光性平版印刷版を画像露光し、現像し、水洗及び

29

／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要な画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオブティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要な画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0037】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に0.03～0.8g/m<sup>2</sup>（乾燥重量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（たとえば富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかれ、多数枚の印刷に用いられる。

【0038】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（合成例1）（化合物(X)の合成）

1-〔 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル〕-4-〔 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼン42.4g (0.10mol)、水酸化カリウム19.6g (0.35mol)及び水250mlを1リットル型フラスコに入れ、さらにホルマリン水溶液(3.7%)120ml (1.5mol)を加え、50℃で8時間攪拌した。

感光液（単位はグラム）

ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸

30

反応終了後、濃塩酸33.3ml (0.4mol)、氷水1250ml中に注ぎ、白色粉末を析出させた。この白色粉末をろ過、水洗後、再結晶（メタノール/メチルエチルケトン=1/1）することにより、1-〔 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4-ヒドロキシフェニル)エチル〕-4-〔 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼンのヘキサメチロール化物（一般式(X)においてY<sup>1</sup>～Y<sup>6</sup>がすべてメチロール基である化合物）54.8gを得た。得られた化合物は、液体クロマトグラフィーより純度99.2%、NMRより、ヘキサメチロール化物であることがわかった。

【0039】（合成例2）（化合物(XI)の合成）

$\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン48.1g (0.10mol)、水酸化ナトリウム16.0g (0.40mol)及び水300mlを1リットル型フラスコに入れ、さらにホルマリン水溶液(3.7%)145ml (1.8mol)を加え、室温で12時間攪拌した。反応終了後、濃塩酸40ml (0.48mol)、氷水1500ml中に注ぎ、白色粉末を析出させた。この白色粉末をろ過、水洗後、再結晶（メタノール/メチルエチルケトン=2/3）することにより、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンのメチロール化物（一般式(XI)の化合物）60.5gを得た。得られた化合物はNMRより、一般式(XI)のY中のメチロール基の割合は95%であることがわかった。

【0040】（実施例1～8）厚み0.3ミリのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミス-水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃の2.5%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、更に2.0%硝酸に2.0秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃、30秒間乾燥した、乾燥後の被覆量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

【0041】（下塗り液）

β-アラニン	0.1g
フェニルホスホン酸	0.05g
メタノール	40g
純水	60g

さらにこのアルミニウム板に下記感光液を塗布し、100℃2分間乾燥をしてポジ型感光性平版印刷版を得た。乾燥後の塗布量はすべて2.0g/m<sup>2</sup>であった。

【0042】

0.90

31

32

クロリドとピロガロールーアセトン樹脂との  
エステル化物<sup>\*1</sup>

クレゾールーホルムアルデヒドノボラック (表1に記載のとおり)

(メタ：パラ比=6：4、重量平均分子量1800、

未反応クレゾール0.5%含有)

p-オクチルフェノールーホルムアルデヒド 0.02

ノボラック

ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン 0.01

酸クロリド

フェノール誘導体 (表1に記載のとおり)

テトラヒドロ無水フタル酸 0.05

4-(p-N, N-ジエトキシカルボニルアミノ 0.02

フェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル)

-s-トリアジン

4-(p-N-(p-ヒドロキシベンゾイル) 0.02

アミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロ

メチル)-s-トリアジン

ピクトリアピュアブルーBOHの対イオンを 0.03

1-ナフタレンスルホン酸にした染料

メガファックF-176(大日本インキ化学工業 0.06

(株)製、フッ素系界面活性剤)<sup>\*2</sup>

メチルエチルケトン<sup>\*3</sup> 12

2-メトキシ-1-プロパノール<sup>\*4</sup> 15

\*1：実施例3はナフトキノン-1, 2-ジアジド-5      \*\*4：実施例1は使用せず  
-スルホン酸クロリドとピロガロールーアセトン樹脂と      【0043】  
のエステル化物を使用。      【表1】

\*2：実施例1は0.15g、\*3：実施例1は25g、\*

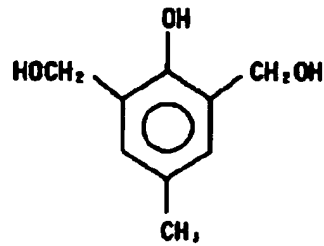
	クレゾールーホルムアルデヒドノボラックの使用量(g)	フェノール誘導体		
		一般式	Y中のCH <sub>2</sub> OH基の割合(%)	使用量(g)
実施例1	2.10	(X)	100	0.06
実施例2	2.105	(XI)	95	0.055
実施例3	2.10	(XII)	85	0.06
実施例4	2.00	(XIII)	65	0.16
実施例5	2.085	(XIV)	80	0.075
実施例6	2.06	(XV)	100	0.10
実施例7	2.04	(XVI)	90	0.12
実施例8	2.08	(XVII)	95	0.08
比較例1	2.16	—	—	—
比較例2	2.10	(XXII)		0.06
比較例3	1.76	(XXII)		0.40
比較例4	2.06	(XXIII)		0.10
比較例5	1.66	(XXIII)		0.50
比較例6	2.08	(XXIV)		0.08
比較例7	1.71	(XXIV)		0.45

【0044】比較例に用いた化合物(XXII)、(XXIII) 50、(XXIV)は、それぞれ、ベンゼン核を1~3個有する

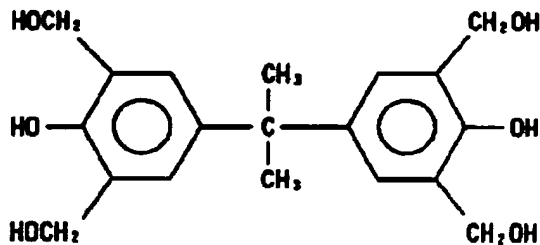
下記構造のものであり、(XXII)、(XXIII)は、特公平  
1-49932号の実施例に記載されている化合物である。 \*

【0045】

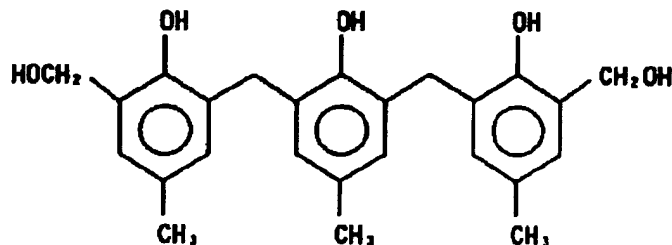
【化13】



(XXII)



(XXIII)



(XXIV)

【0046】これらのポジ型感光性平版印刷版を30アンペアのカーボンアーク灯で70cmの距離から露光した後、DP-4（商品名：富士写真フィルム株式会社製）の8倍希釈液により、25℃40秒間自動現像（800U：富士写真フィルム株式会社製自動現像機による）を行った。この時の適性露光時間は濃度差0.15のグレースケール（富士写真フィルム株式会社製）で5段が完全にクリアになる点とし、これにより感光性平版印刷版の感度とした。またDP-4の8倍希釈液で25℃のバット現像にて40秒現像時におけるグレースケールのベタ段数から二段変化する時間（以下現像許容性と称す。）を求めた。これらのポジ型感光性平版印刷版の感度（露光時間）と現像許容性の結果を表2に示す。次に、これらの感光性平版印刷版を、真空焼杯中、ハイドライドランプを光源として、透明ベース上で、ポジ原稿フィルムを通して、60秒間露光し、次いで、富士写真フィルム株式会社製現像液、DP-4（1：8）、リンス液FR-3（1：7）を仕込んだ自動現像機を通し

て処理した。次いで富士写真フィルム株式会社製ガムGU-7（1：1）で版面を処理し、1日放置後、ハイドライドランプで印刷した。良好な印刷物が得られるまでに要した枚数（着肉性）を表2に示す。

【0047】次にこれらの感光性平版印刷版を、真空焼杯中、ハイドライドランプを光源として、透明ベース上でポジ原稿フィルムを通して、60秒間露光し、次いで富士写真フィルム株式会社製現像液、DP-4（1：8）、リンス液FR-3（1：7）を仕込んだ自動現像機を通して処理した。さらに富士写真フィルム株式会社製パーニング整面液BC-3で版面をふき、パーニング装置BP-1300で7分間処理した。次いで、富士写真フィルム株式会社製ガムGU-7を水で2倍に希釈した液で版面を処理し、1日放置後、ハイドライドランプで印刷した。パーニング温度、得られた印刷枚数、網画像部の絡みの程度を表2に示す。

【0048】

【表2】

	感度 (露光 時間) (秒)	現像 許容 性 (分)	着肉 性 (枚)	バーニング温度					
				180℃		220℃		250℃	
				耐刷 力 (万枚)	網画像 部の絡 みの程 度	耐刷 力 (万枚)	網画像 部の絡 みの程 度	耐刷 力 (万枚)	網画像 部の絡 みの程 度
実施例1	45	6	7	25	A	35	A	45	B
実施例2	45	6	7	20	A	32	A~B	40	B
実施例3	40	6	7	25	A	30	A	45	B
実施例4	40	6	7	25	A	33	A	43	B
実施例5	35	6	8	22	A	32	A	46	B
実施例6	40	6	7	26	A	34	A	44	B
実施例7	45	6	7	23	A	32	A	42	B
実施例8	45	6	7	25	A	35	A	45	B
比較例1	60	7	7	15	C~D	22	D	30	E
比較例2	55	5	9	15	C~D	23	D	32	E
比較例3	50	2	>100	30	D	40	D~E	50	E
比較例4	55	5	9	15	C~D	22	D	33	E
比較例5	50	2	>100	30	D	42	D~E	50	E
比較例6	55	5	10	15	C~D	22	D	33	E
比較例7	50	2.5	>100	31	C~D	38	D	50	E

#### 網画像部の絡みの程度

A : 全くない、 B : ほとんどない、 C : わずかにあり、 D : あり、 E : 激しい

【0049】表2に示した結果より、本発明のフェノール誘導体を添加した実施例1~8は、無添加の比較例1と比べていかなる温度でバーニング処理を行なっても、非画像部の汚れは、ほとんどなく、耐刷力も向上していることがわかる。一方、特公平1-49932号に記載の化合物を用いた比較例2~5は、非画像部の汚れを良好化する効果は全くみられず、添加量の多い比較例3及び5において、耐刷力向上効果がみられるにすぎない。さらに本発明のフェノール誘導体を添加した実施例1~8は、比較例1と比べて感度が上昇（適性露光時間が短い）して

30 わずかにあるものの、現像許容性が大幅に低下する。また、高耐刷化を図った特公平1-49932号公報の比較例3及び5は、着肉性の劣化が激しく、刷り出し時の損紙が非常に多いことがわかる。以上のことから、本発明のフェノール誘導体は、大幅な現像許容性の低下をおこさず、高感度化し、着肉性の劣化も起こさず、しかもいかなる温度においてもバーニング時の非画像部の汚れを大幅に低減させ、しかも、耐刷力を向上させる非常に優れたものであることがわかる。

【0050】（実施例9~16）実施例1における感光液中のクレゾールホルムアルデヒドノボラック2.10gを表3に示す様に変更した以外、実施例1と全く同様に感光性平版印刷版を作成した。

【0051】

【表3】

実施例1におけるクレゾールホルムアルデヒドノボラック（メタ：パラ比=6：4） 2.10gに相当する組成物

実施例9 クレゾールホルムアルデヒドノボラック（メタ：パラ比=6：4、重量平均分子量3150、未反応クレゾール0.6%含有）2.10g  
 実施例10 クレゾールホルムアルデヒドノボラック（メタ：パラ比=6：4、

37

38

- 重量平均分子量1800、未反応クレゾール0.5%含有) 1.80g  
 m-クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック (重量平均分子量  
 2200) 0.30g
- 実施例11 クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック (メタ：バラ比=6：4、  
 重量平均分子量1800、未反応クレゾール0.5%含有) 1.30g  
 フェノール/p-クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック (フェノ  
 ール/クレゾール比=4/6、重量平均分子量1200、未反応クレ  
 ゾール1.2%含有) 0.80g
- 実施例12 フェノール/クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック (フェノール  
 /メタ/バラ比=40：36：24、重量平均分子量6200)  
 2.10g
- 実施例13 フェノール/クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック (フェノール  
 /メタ/バラ比=40：36：24、重量平均分子量1500)  
 2.10g
- 実施例14 クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック (メタ：バラ比=6：4、  
 重量平均分子量1800、未反応クレゾール0.5%含有) 1.50g  
 フェノール/p-クレゾール-ホルムアルデヒドクレゾール (フェノ  
 ール/クレゾール比=9/1、重量平均分子量1400、-CH<sub>2</sub>OH 基を  
 もたない) 0.60g
- 実施例15 クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック (メタ：バラ比=6：4、  
 重量平均分子量1800、未反応クレゾール0.5%含有) 1.80g  
 N-(p-アミノスルホンフェニル) アクリルアミド/n-ブチル  
 アクリレート/ジエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレ  
 ート (40/40/20) の共重合体 0.30g
- 実施例16 クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック (メタ：バラ比=6：4、  
 重量平均分子量1800、未反応クレゾール0.5%含有) 1.85g  
 p-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド/ベンジルアクリレート/  
 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (40/30/30) の共重合  
 体 0.25g

【0052】さらに、実施例9～16において、使用し  
 た一般式(X)の化合物を除き、相当する重量のクレゾ  
 ール-ホルムアルデヒドノボラック (メタ：バラ比=  
 6：4、重量平均分子量1800、未反応クレゾール0.  
 5%含有)を添加したもの、すなわち、本発明のフェノ

ール誘導体を含まないものを比較例8～15とした。各  
 感光性平版印刷版を実施例1と同様にバーニング処理、  
 印刷を行った。結果を表4に示す。

【0053】

【表4】

バーニング温度						
180℃			220℃		250℃	
	耐刷力 (万枚)	網画像部 の絡みの 程度	耐刷力 (万枚)	網画像部 の絡みの 程度	耐刷力 (万枚)	網画像部 の絡みの 程度
実施例9	25	A	35	A	44	A～B
比較例8	16	C～D	22	D	30	E
実施例10	25	A	35	A	45	B
比較例9	15	C～D	22	D	30	E
実施例11	28	A	42	A～B	50	B
比較例10	18	D	27	E	35	E

39			(21)		40
実施例12	25	A	34	A~B	40
比較例11	15	C~D	23	D~E	30
実施例13	26	A	36	A~B	40
比較例12	15	C~D	22	D~E	30
実施例14	26	A~B	44	B	55
比較例13	18	D	27	E	35
実施例15	20	A	26	A	38
比較例14	18	C~D	24	D	30
実施例16	20	A	28	A	38
比較例15	18	C~D	24	D	30

【0054】表4から本発明のフェノール誘導体を用いた実施例9～16は、無添加の比較例8～15と比べてどのようなバインダーを用いても、いかなる温度においても、バーニング時の非画像部の汚れを大幅に低下させ、しかも耐刷力を向上させる非常に優れたものである

ことがわかる。

【発明の効果】高温でバーニング処理を行ってもバーニング絡みを生じることがなく、現像許容性が広く、着肉性、耐刷性が優れている。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成4年10月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に感光層を設けてなるポジ型感光性平版印刷版において、該感光層が、フェノール誘導\*  

$$-CH_2OR^1$$

(式中、 $R^1$  は水素原子、アルキル基又はアシル基を示す)

【請求項2】 該ポジ型感光性組成物は、ベンゼン核が1～3個でフェノール性ヒドロキシル基と式(I)で表わされる基を有する化合物を実質的に含有しないことを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性平版印刷版。

【請求項3】 請求項1に記載のポジ型感光性平版印刷版を、順に、画像露光し、現像し、バーニング処理する感光液(単位はグラム)

ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸 0.90  
 クロリドとピロガロール-アセトン樹脂との  
 エステル化物\*<sup>1</sup>

クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック (表1に記載のとおり)  
 (メタ:パラ比=6:4、重量平均分子量1800、  
 未反応クレゾール0.5%含有)

p-オクチルフェノール-ホルムアルデヒド 0.02  
 ノボラック

ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン 0.01  
 酸クロリド

フェノール誘導体 (表1に記載のとおり)  
 テトラヒドロ無水フタル酸 0.05

\*体、水不溶かつアルカリ水可溶性樹脂及び、o-キノンジアジド又はジアゾニウム塩又は露光の際に酸を発生する化合物と酸によって分解可能な少なくとも1個のC-O-C基を有する化合物の混合物を含有するポジ型感光性組成物であって、該フェノール誘導体が、4～8個のベンゼン核、少なくとも1個のフェノール性ヒドロキシル基及び少なくとも2個の式(I)で表わされる基を有することを特徴とするポジ型感光性平版印刷版。

(I)

ことを特徴とする平版印刷版の作製方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】

4-(p-N, N-ジエトキシカルボニルアミノ フェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン	0.02
4-(p-N-(p-ヒドロキシベンゾイル) アミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロ メチル)-s-トリアジン	0.02
ピクトリアピュアブルーBOHの対イオンを 1-ナフタレンスルホン酸にした染料	0.03
メガファックF-176(大日本インキ化学工業 (株)製、フッ素系界面活性剤)* <sup>2</sup>	0.06
メチルエチルケトン* <sup>3</sup>	12
2-メトキシ-1-プロパノール* <sup>4</sup>	15

1:実施例3はナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-  
-スルホン酸クロリドとピロガロール-アセトン樹脂と  
のエステル化物を使用。

\*<sup>2</sup>:実施例1は0.15g、\*<sup>3</sup>:実施例1は25  
g、  
\*<sup>4</sup>:実施例1は使用せず